

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-144397

⑬Int. Cl.² 識別記号 ⑭日本分類
 C 07 D 471/04 16 E 612
 A 61 K 31/505 16 E 623
 // ADZ 30 G 133.42
 (C 07 D 471/04 30 H 23
 C 07 D 221/00 30 H 612
 C 07 D 239/00)

⑮内整理番号 ⑯公開 昭和54年(1979)11月10日
 6736-4C

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全10頁)

⑭窒素橋頭を有する化合物の新規な製法

⑮特 願 昭53-49383

⑯出 願 昭53(1978)4月27日

⑰発明者 イシュトヴァーン・ヘルメツ
 ハンガリー国1056ブダペスト
 モルナール・ウツツア53
 同 ゾルターン・メーサーロシュ
 ハンガリー国1113ブダペスト
 チエドネキ・ウツツア6

⑭発明者 アーグネシュ・ホルヴァート
 ハンガリー国1151ブダペスト
 モルジヤ・ウツツア4

⑮出願人 キノイン・ジョージセル・エー
 シュ・ヴェジエーセティ・テル
 メーケク・ジャーラ・エルテー
 ハンガリー国ブダペストIVトー
 ・ウツツア1-5

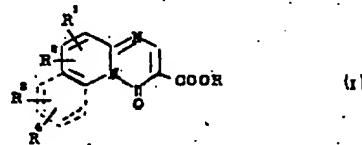
⑯代理 人 弁理士 松井政広 外2名
 最終頁に続く

4 発明の名称

窒素橋頭を有する化合物の新規な製法

2 特許請求の範囲

1. 窒素橋頭を有し、一般式(I)



で表わされ、式中、

Rが水素、ヒドロキシルの置換基を有してもよい
 炭素原子数1~10のアルキル、炭素原子数
 7~12のアラカル、または炭素原子数3
 ~7のシクロアルキル基であり；

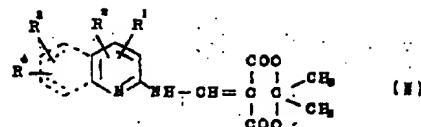
R'が水素、ヘロゲン、炭素原子数1~6のアル
 キル、炭素原子数1~6のアルコキシ、炭素
 原子数2~6のアルケニルオキシ、炭素原子
 数2~6のアルキニルオキシ、炭素原子数7

~12のアラルコキシ、炭素原子数1~6の
 アルキルテオ、炭素原子数1~6のアルコキ
 シカルボニル、シアノ、炭素原子数1~6の
 アシルオキシ、トリフルオロメチル、ニトロ、
 またはヒドロキシル基であり；

Rが水素、ヘロゲン、または炭素原子数1~6
 のアルキル基であり；

点線は、あつてもよい-(OH=CH)-、一基であつて、かつ置換基R'およびR'を有してもよく、そ
 のR'およびR'は同一でも異別てもよく、水素、ヘロ
 ゲン、炭素原子数1~6のアルキル、炭素原子
 数1~6のアルコキシ、炭素原子数7~12の
 アラルコキシ、炭素原子数1~6のアルキルテ
 オ、炭素原子数1~6のアルキルスルフィニル、
 炭素原子数1~6のアルキルスルホニル、炭素
 原子数1~6のアルコキシカルボニルであり、
 R'およびR'がいつしよになつて2個の隣接する炭素
 原子に結合する炭素原子数1~2のアルキレン
 ジオキシ基を形成してもよい化合物および該
 または該基と共に形成されるその他の物であつ

て、一般式 (II)



で表わされ。式中、R¹、R²、点線部、R³およびR⁴が上に定義された通りであるインプロピリデン・2-ヘキリールアミノメチレンマロナートを陽性組合剤の存在下で加熱させ、得られる反応混合物を一般式 (II)



で表わされた。式中のRが上に定義されたのと同じ意味をもつアルコールで分解し、所望をらは得られる一般式 (I) の化合物を一般式 (II) の化合物であつて、式中Rが異なるつた意味をもつ他の化合物に転化させ、および/もしくは、得られる一般式 (II) の化合物を除または塩基と共に形成されるその塩に転化させ、および/もしくは、一般式 (II) の化合物をその塩から遊離させることを

特開昭54-144397(2)

含む方法

2.特許請求の範囲オ1項の方法であつて、出発化合物として一般式 (I) の化合物であつて、式中Rが水素、ヘロゲン、ヒドロキシル、炭素原子数1～6のアルキル、炭素原子数1～6のアルコキシ、炭素原子数2～4のアルケニルオキシ、炭素原子数2～6のアルギニルオキシ、炭素原子数1～6のアルキルチオ、炭素原子数1～6のアルコキシカルボニル、トリフルオロメチル基であり。

Rが水素、ヘロゲン、炭素原子数1～6のアルコキシ基であり、該点線があつてもよい-(CH₂)_nCH₃、一基であつて、かつ置換基R³およびR⁴を有してもよく、そのR³とR⁴は同一でも異別でもよく。水素、炭素原子数1～6のアルコキシ、炭素原子数1～6のアルキルチオ、炭素原子数1～6のアルキルスルフィニル、炭素原子数1～6のアルキルスルホニル基であり、R³とR⁴がいつしょになつて2個の隣接する炭素原子に結合するメチレンジオキシ基を

形成してもよい

化合物を使用する方法。

3.特許請求の範囲オ1項ないしオ2項のいづれかの方法であつて、加熱を50ないし200℃、好ましくは90ないし150℃の温度で行なうことを含む方法。

4.特許請求の範囲オ1項ないしオ3項のいづれかの方法であつて、該反応混合物を分解するために水を使用する方法。

5.特許請求の範囲オ1項ないしオ4項のいづれかの方法であつて、該反応混合物を分解するために一般式 (I) のアルコールであつて、Rがヒドロキシルの置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル、炭素原子数7～12のアラルキル、炭素原子数3～7のシクロアルキル基であるアルコールを使用する方法。

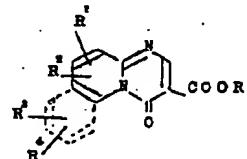
6.特許請求の範囲オ1項ないしオ3項とオ4項のいづれかの方法であつて、該反応混合物を分解するためにメタノール、エタノール、ローブロバノール、イソブロバノール、ローブダノ

ール、ベンジルアルコール、またはシクロヘキサンオールを使用する方法。

7.特許請求の範囲オ1項ないしオ6項のいづれかの方法であつて、得られる一般式 (II) で表わされ。式中Rがヒドロキシルの置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル、炭素原子数7～12のアラルキル、炭素原子数3～7のシクロアルキル基である化合物を、一般式 (I) で表わされ。式中Rが水素である他の化合物へ、希釈された塩基、好ましくは5重量%の水酸化ナトリウム水溶液で行なう加水分解とその後の酸化によって転化することを含む方法。

8.特許請求の範囲オ1項ないしオ7項のいづれかの方法であつて、一般式 (II) で表わされ。式中Rが水素の化合物を、一般式 (II) で表わされ。式中Rがヒドロキシルの置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル、炭素原子数7～12のアラルキル、炭素原子数3～10のシクロアルキル基である他の化合物へ、一般式 (I) で表わされ。式中Rが上記と同じ意味であるア

本発明は置換複雑を有する化合物の新規製法に関する。より具体的に言えは、本発明は一般式



(I)

で表わされ、式中、

Rが水素、ヒドロキシルの置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル、炭素原子数7～12のアラルキル、もしくは炭素原子数3～7のシクロアルキル基であり。

Rが水素、ヘロゲン、炭素原子数1～6のアルキル、炭素原子数1～6のアルコキシ、炭素原子数2～6のアルケニルオキシ、炭素原子数2～6のアルキニルオキシ、炭素原子数7～12のアラルコキシ、炭素原子数1～6のアルキルテオ、炭素原子数1～6のアルコキカルボニル基であり。

2 発明の詳細を説明

シカルボニル、シアノ、炭素原子数1～6のアシルオキシ、トリフルオロメチル、ニトロもしくはヒドロキシル基であり。

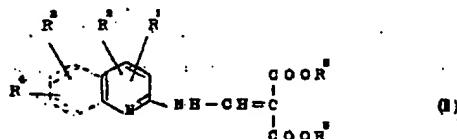
R'が水素、ヘロゲンもしくは炭素原子数1～6のアルキル基であり。

点綴はあつてもよい-(OB=OB)-基であつて、かつ置換基R'およびR'を有してもよく、そのR'およびR'は同一でも異別でもよく水素、ヘロゲン、炭素原子数1～6のアルキル、炭素原子数1～6のアルコキシ、炭素原子数7～12のアラルコキシ、炭素原子数1～6のアルキルテオ、炭素原子数1～6のアルキルスルフィニル、炭素原子数1～6のアルキルスルボニル、炭素原子数1～6のアルコキカルボニル基であり。

R'およびR'がいつしよになつて2側の隣接する炭素原子に結合する炭素原子数1～2のアルキレンジオキシ基を形成していてもよいものであるもの、およびまたは塩基とともに形成されるその塩の製法に関する。

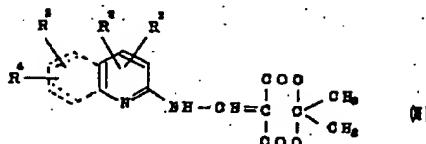
既知の方法によれば、一般式(I)の化合物であ

つて、Rが炭素原子数3～4のアルキル基であり、R', R', 点綴部、R'およびR'が上記と同じであるものは一般式

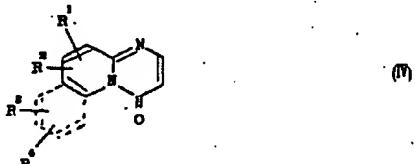


で表わされ、R', R', 点綴部、R'およびR'が上記と同じ意味であり、R'が炭素原子数3～4のアルキル基である化合物を熱の影響のもとにかいてか、あるいは適当な媒質中で開環することによつて合成される。〔例えはJ.A.C.S.70, 3348(1948), J. Het. Chem. 10, 143(1973), Acta Chem. Fenn. (Drug. Res.), 22, 815(1973), J. org. Chem. 33, 3015(1968), 米国特許明細書3,072,485号、ハンガリー特許明細書166,577号、ドイツ特許明細書2513, 930号を見よ。〕

英國特許明細書1,147,760号および米国特



で表わされ、 R^1, R^2 、点綴部分、 R^3 および R^4 が上記の通りであるイソプロピリデン・2-ヘタリールアミノメチレン・マロナートより出発して、250°Cで閉環して、任意に一般式



で表わされ、 R^1, R^2 、点綴部、 R^3 および R^4 が上記の通りである結合環ピリド[1,2-*a*]ピリミジン誘導体が25~60%の収率で得られる。との反応は、「ジファイル」("41244")即ちジフエニルとジフェニルエーテルの共融混合物中で行わ

れる。

本発明は一般式(I)によつて特徴づけられる複素環類を有する化合物が、一般式(IV)の2-ヘタリールアミノメチレンマロナートの閉環を酸性触合剤の存在下に温和な温度で実施することによつて優秀な收率で得られるというおどろくべき発見に基づいている。予期を超える高收率は、本件においては脱カルボキシル化——それは従来法では常に起る——が避けられるという事実による。〔この目的のための既知法については英國特許明細書No.1,147,760号および米国特許明細書3,907,798号を参照のこと。〕

酸性触合剤は好ましくはポリリン酸、ポリリン酸エチルエステルおよびポリリン酸とオキシ塩化オーリンの混合物が使用される。

閉環後得られる反応混合物が所望のアルコールと反応させられると、エステル化が起り、所望アルコールと形成された一般式(I)の化合物のエステルの塩酸塩が優れた收率で得られることが、見出されたことは驚くべきことである。

冷却するとエステルは結晶化して反応混合物から分離できる。

閉環は50ないし200°C、好ましくは100ないし150°Cで進行される。

反応混合物は、炭素原子数1~10の分枝もしくは直鎖の、構合によりヒドロキシ置換基を有する脂肪族アルコール、炭素原子数7~12のアラルカノール、炭素原子数3~7のシクロアルカノールまたは水で処理される。所望なれば、一般式(I)の化合物の塩酸塩から、相当する塩基が脱離され、およびもしくは、該塩が他の酸付加塩に転化される。

一般式(IV)の化合物であつて、Rが水素以外のものは、相当する一般式(I)の化合物であつてRが水素であるものに、酸またはアルカリによる加水分解によつて転化できる。一方、一般式(IV)の化合物であつて、Rが水素であるものは、相当する一般式(IV)の化合物であつてRがヒドロキシルの置換基を有してもよい炭素原子数1~10のアルキル炭素原子数7~12のアラルキル、ま

たは炭素原子数3ないし7のシクロアルキル基であるものに、所望のアルコールと塩化水素ガスの混合物または所望のアルコールと強酸の混合物により行なわれるエステル化により転化される。

一般式(IV)の出来化合物は、英國特許明細書No.1,147,759号に記載された方法によつて、2-ヘタリールアミンとイソプロピリデンマロナートからオルトジヒトリエチルエステルの存在下で調製される。2-ヘタリールアミンとして、好ましくは2-アミノピリジン誘導体と2-アミノキノリン誘導体が使用される。これらの化合物の好ましい代表例は、例えば、2-アミノメチルピリジン、2-アミノヘロピリジン、2-アミノアルコキシカルボニルピリジン、2-アミノアルコキシピリジン、2-アミノピリジン、2-アミノキノリン、2-アミノヘロキノリン、2-アミノアルコキシキノリン、2-アミノアルケニルオキシキノリン、2-アミノメチレンジオキジキノリンである。

一般式(IV)の化合物は、鎮痛、抗炎症、抗動脈硬化活性を有する化合物の調製において有用な

中間体である。他方、それらの化合物は、単独または適當な不活性、非毒性の固体または液体担体または希釗剤と混合されて、抗菌性、抗真菌性、または抗アレルギー活性を有する薬品として使用できる。

該化合物は、医薬的配合物の形に仕上げることができる。相応する軟膏加塗および無機塩基で形成される塩も、医薬上の目的に使用できる。

軟膏加塗として、好ましくは塩酸、臭化水素、硫酸、クニン酸、フマル酸などで形成される塩が使用できる。

一般式(I)で表わされ、式中のRが水素の化合物の有機塩基、例えはエタノールアミンのようないミノアルコール、または好ましくはアルカリ金属、さらに好ましくはナトリウムを含有する無機塩基との塩も、有利に使用できる。

本発明は、本発明を限定するものでない以下の実施例により、さらに詳細に説明される。

実施例1

13.1gのイソプロピリデン[(6-メチル-2-ビリジ

ル)アミノメチレン]マロナートを、30.6gのオキシ塩化オーリンと4.0gのポリリン酸の混合物中で、135ないし140°Cの温度の油浴で加熱する。加熱を塩化水素の発生が止むまで続ける。次に80mLのエタノールを該反応混合物に添加する。得られた溶液を放冷し、一夜冷蔵庫の中で保持する。沈んでした結晶を分離し、エタノールでおこり。

12.3g(91.6%)のエチル-6-メチル-4-オキソ-4ヨーピリド[(1,2-エ]ビリミジン-3-カルボキシラート・ヒドロクロリドを得る。得られたヒドロクロリド塩から、相応する塩基を10重量%の炭酸ナトリウム溶液で遊離させ、次にエタノールから再結晶させる。エチル-6-メチル-4-オキソ-4ヨーピリド[(1,2-エ]ビリミジン-3-カルボキシラートを得る。(融点: 99ないし101°C)。

$C_{12}H_{14}NO_2$ としての分析:

計算値: C=62.10%, H=5.17%,

N=5.12%

実測値: C=62.08%, H=5.14%,

R=12.11%

実施例2

イソプロピリデン[(6-メチル-2-ビリジル)アミノメチレン]マロナートから発発し、反応混合物をイソプロパノールで分解する以外は実施例1に記載した手順に従つて、イソプロピル-6-メチル-4-オキソ-4ヨーピリド[(1,2-エ]ビリミジン-3-カルボキシラート(融点: 120ないし121°C)を5.88gの收率で得る。

$C_{12}H_{14}NO_2$ としての分析:

計算値: C=63.41%, H=5.73%, N=5.38%

実測値: C=63.24%, H=5.69%, N=5.44%

実施例3

イソプロピリデン[(6-メチル-2-ビリジル)アミノメチレン]マロナートから発発し、反応混合物の分解にヨーブロパノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい。ヨーブロピル-6-メチル-4-オキソ-4ヨーピリド[(1,2-エ]ビリミジン-3-カルボキシラート(融点: 99ないし100°C)を得る。

$C_{12}H_{14}NO_2$ としての分析:

計算値: C=63.41%, H=5.73%, N=5.38%

実測値: C=63.28%, H=5.70%, N=5.42%

実施例4

イソプロピリデン[(6-メチル-2-ビリジル)アミノメチレン]マロナートから発発し、反応混合物の分解にヨーブロパノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい。ヨーブロピル-6-メチル-4-オキソ-4ヨーピリド[(1,2-エ]ビリミジン-3-カルボキシラート(融点: 99ないし100°C)を得る。

$C_{12}H_{14}NO_2$ としての分析:

計算値: C=63.41%, H=5.73%, N=5.38%

実測値: C=63.28%, H=5.70%, N=5.42%

実施例5

イソプロピリデン[(6-メチル-2-ビリジル)アミノメチレン]マロナートから発発し、反応混合物の分解にヨーブタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい。ヨーブチル-6-メチル-4-オキソ-4ヨーピリド[(1,2-エ]ビリミジン-

-3-カルボキシラート(融点: 92°C)を得る。

C₁₀H₁₀N₂O₄としての分析:

計算値: C = 64.56%, H = 6.19%, N = 10.79%

実測値: C = 64.76%, H = 6.16%, N = 10.80%

実施例 5

イソプロピリデン(2-ビリジルアミノメチレン)マロナートから出発し、反応混合物の分解にエタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい。エチル・4-トキソ-2-ビリジド[1,2- α]ビリミジン-3-カルボキシラート(融点: 111°C)を得る。

C₁₁H₁₀N₂O₄としての分析:

計算値: C = 50.55%, H = 4.62%, N = 12.84%

実測値: C = 50.38%, H = 4.58%, N = 12.93%

実施例 6

イソプロピリデン[3-メチル-2-ビリジル]アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にエタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい。エチル・4-メチル-2-オキソ-4-ビリジド[1,2- α]ビリミジン-3-カルボキシラート(融点: 123°C)を得る。

キシラート(融点: 137°C)を得る。

C₁₁H₁₀N₂O₄としての分析:

計算値: C = 62.10%, H = 5.17%, N = 12.06%

実測値: C = 62.18%, H = 5.14%, N = 12.01%

実施例 7

イソプロピリデン[6-エチル-2-ビリジル]アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にエタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい。エチル・6-エチル-2-オキソ-4-ビリジド[1,2- α]ビリミジン-3-カルボキシラート(融点: 89°C)を得る。

C₁₂H₁₂N₂O₄としての分析:

計算値: C = 63.41%, H = 5.73%, N = 11.38%

実測値: C = 63.55%, H = 5.74%, N = 11.40%

実施例 10

イソプロピリデン[4,6-ジメチル-2-ビリジル]アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にエタノールを使用する以外は、実施例1に記載された手順に従がい。エチル・4,6-ジメチル-2-オキソ-4-ビリジド[1,2- α]ビリミジン

特開昭54-144397(6)

シラート(融点: 149°C)を得る。

C₁₂H₁₂N₂O₄としての分析:

計算値: C = 62.10%, H = 5.17%, N = 12.06%

実測値: C = 62.24%, H = 5.31%, N = 12.11%

実施例 7

イソプロピリデン[4-メチル-2-ビリジル]アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にエタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい。エチル・4-メチル-2-オキソ-4-ビリジド[1,2- α]ビリミジン-3-カルボキシラート(融点: 123°C)を得る。

C₁₁H₁₀N₂O₄としての分析:

計算値: C = 62.10%, H = 5.17%, N = 12.06%

実測値: C = 62.08%, H = 5.24%, N = 12.15%

実施例 8

イソプロピリデン[5-メチル-2-ビリジル]アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にエタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい。エチル・5-メチル-2-オキソ-4-ビリジド[1,2- α]ビリミジン-3-カルボキシラート(融点: 123°C)を得る。

-3-カルボキシラート(融点: 150°C)を得る。

C₁₁H₁₀N₂O₄としての分析:

計算値: C = 63.41%, H = 5.73%, N = 11.38%

実測値: C = 63.39%, H = 5.80%, N = 11.45%

実施例 11

イソプロピリデン[5-クロロ-2-ビリジル]アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にエタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい。エチル・7-クロロ-4-オキソ-4-ビリジド[1,2- α]ビリミジン-3-カルボキシラート(融点: 134°C)を得る。

C₁₁H₁₀N₂O₄としての分析:

計算値: C = 52.29%, H = 3.59%, N = 11.09%, Cl = 14.03%

実測値: C = 52.41%, H = 3.60%, N = 11.12%, Cl = 14.08%

実施例 12

イソプロピリデン[5-エトキカルボニル-2-ビリジル]アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にエタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい。ジエチル・4-オキソ-4-ビリジド[1,2- α]ビリミジン-3,7-ジ

カルボキシラート(融点: 117°C)を得る。

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ としての分析:

計算値: C=56.11%, H=5.07%, N=10.07%

実測値: C=55.02%, H=5.20%, N=10.12%

実施例 13

イソプロピリデン[2-キノリンアミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物を分解するのにエタノールを使用する以外は、実施例 1 に記載した手順に従がい。エチル・ノーオキソ-1ヨーピリミド[1, 2-エ]キノリン-2-カルボキシラート(融点: 89ないし90°C)を得る。

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ としての分析:

計算値: C=67.16%, H=4.52%, N=10.46%

実測値: C=67.14%, H=4.49%, N=10.32%

実施例 14

イソプロピリデン[(6-メチル-2-ピリジル)アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にメタノールを使用する以外は、実施例 1 に記載した手順に従がい。メチル・6-メチル-4-オキソ-1ヨーピリミド[1, 2-エ]ビロミジン-3-カルボン酸を得る。

シラート(融点: 137ないし139°C)を得る。

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ としての分析:

計算値: C=60.55%, H=4.62%, N=12.84%

実測値: C=60.70%, H=4.65%, N=12.80%

実施例 15

イソプロピリデン[(6-メチル-2-ピリジル)アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解に水を使用し、該反応混合物のpH値を3ないし4に10重量%炭酸ナトリウム水溶液で調整し、次に沈殿する結晶を汎過、乾燥する以外は、実施例 1 に記載した手順に従がい。188ないし190°Cで分解する6-メチル-4-オキソ-1ヨーピリミド[1, 2-エ]ビロミジン-3-カルボン酸を得る。

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ としての分析:

計算値: C=58.82%, H=3.95%, N=13.73%

実測値: C=58.75%, H=3.96%, N=13.68%

実施例 16

イソプロピリデン[(4-メトキシ-2-キノリル)アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解

にエタノールを使用する以外は、実施例 1 に記載された手順に従がい。エチル・6-メトキシ-1-オキソ-1ヨーピリミド[1, 2-エ]キノリン-2-カルボキシラート(融点: 130ないし133°C)を得る。

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ としての分析:

計算値: C=64.42%, H=4.73%, N=9.39%

実測値: C=64.60%, H=4.78%, N=9.36%

実施例 17

イソプロピリデン(2-キノリルアミノメチレン)マロナートから出発し、反応混合物の分解にメタノールを使用する以外は、実施例 1 に記載された手順に従がい。メチル・ノーオキソ-1ヨーピリミド[1, 2-エ]キノリン-2-カルボキシラート(融点: 167ないし168°C)を得る。

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ としての分析:

計算値: C=66.14%, H=3.96%, N=11.02%

実測値: C=66.23%, H=3.89%, N=11.05%

実施例 18

イソプロピリデン(2-キノリルアミノメチレン)マロナートから出発し、反応混合物の分解にヨーブロボノ-

ルを使用する以外は、実施例 1 に記載した手順に従がい。ヨーブロビル・ノーオキソ-1ヨーピリミド[1, 2-エ]キノリン-2-カルボキシラート(融点: 87ないし88°C)を得る。

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ としての分析:

計算値: C=68.08%, H=5.0%, N=9.93%

実測値: C=68.74%, H=4.98%, N=9.05%

実施例 19

イソプロピリデン(2-キノリルアミノメチレン)マロナートから出発し、反応混合物の分解にイソプロペノールを使用する以外は、実施例 1 に記載された手順に従がい。イソプロビル・ノーオキソ-1ヨーピリミジン[1, 2-エ]キノリン-2-カルボキシラート(融点: 166ないし167°C)を得る。

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ としての分析:

計算値: C=68.08%, H=5.00%, N=9.93%

実測値: C=68.18%, H=5.06%, N=9.65%

実施例 20

イソプロピリデン(2-キノリルアミノメチレン)マロナートから出発し、反応混合物を分解するために

ローブタノールを使用する以外は、実施例1に記載された手順に従がい、2-オキソ-1-ヒドロキシド[1,2- α]キノリン-2-カルボキシラート(融点: 76ないし77°C)を得る。

C₁₇H₁₄N₂O₃ としての分析:

計算値: C=68.91%, H=5.44%, N=9.43%

実測値: C=68.80%, H=5.41%, N=9.48%

実施例 2/1

イソブロピリデン[2-キノリルアミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物を分解するためにベンジルアルコールを使用する以外は、実施例1に記載された手順に従がい、2-オキソ-1-ヒドロキシド[1,2- α]キノリン-2-カルボキシラート(融点: 113ないし114°C)を得る。

C₁₉H₁₆N₂O₃ としての分析:

計算値: C=72.72%, H=4.28%, N=8.51%

実測値: C=72.73%, H=4.22%, N=8.68%

実施例 2/2

イソブロピリデン[(4-メトキシ-2-キノリル)アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物を

分解するために水を使用する以外は、実施例1に記載された手順に従がい、6-メトキシ-1-オキソ-1-ヒドロキシド[1,2- α]キノリン-3-カルボン酸(融点: 220°C)を得る。

C₁₉H₁₆N₂O₄ としての分析:

計算値: C=62.22%, H=3.73%, N=10.37%

実測値: C=61.98%, H=3.75%, N=10.40%

実施例 2/3

イソブロピリデン[(4-クロロ-2-キノリル)アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物を分解するために水を使用する以外は、実施例1に記載された手順に従がい、エチル-6-クロロ-1-オキソ-1-ヒドロキシド[1,2- α]キノリン-3-カルボキシラート(融点: 179°C)を得る。

C₁₉H₁₆N₂O₄ としての分析:

計算値: C=69.52%, H=3.66%, N=9.25%, Cl=11.71%

実測値: C=69.59%, H=3.61%, N=9.02%, Cl=11.6%

特許出願人 キノイン・ヨージセル・エーシュ・ヴェジューセティ・ダルメーク・ジャーラ・エル・テー

代理人弁理士 松井政広(外2名)

手 続 补 正 書

昭和54年4月19日

特許庁長官 稲谷昌二殿

1. 事件の表示

昭和53年特許第049383号

2. 発明の名称 硫黄樹脂を有する化合物の新規な製法

3. 補正をする者

事件の出願人 特許出願人

住所

氏名(名称) キノイン・ヨージセル・エーシュ・ヴェジューセティ・ダルメーク・ジャーラ・エル・テー

4. 代理人

住所 東京都港区西新橋2丁目15番17号

新規レインボービル2階(〒105)

電話(03)502-2683~4

氏名 弁理士 7119 松井政広

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 既発審

8. 補正の内容 別紙

特許第
54.4.19
平成6年4月19日

補正の内容

1. 明細書第28ページ、17行目と18行目の間に下記の実施例24～31を挿入する。

「実施例24」

イソブロピリデン[(3-エトキシカルボニル-2-ピリジル)アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にエタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい、ジエチル・4-オキソ-4H-ピリド[1,2-a]ピリミジン-3,9-ジカルボキシラート(融点：106ないし108℃)を得る。

$C_{14}H_{14}N_2O_4$ としての分析：

計算値：C=57.93%，H=4.86%，N=9.66%

実測値：C=57.48%，H=4.86%，N=9.65%

「実施例25」

イソブロピリデン[(3-エトキシカルボニル-2-ピリジル)アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にメタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい、エチル・3-メトキシカルボニル-4

トから出発し、反応混合物の分解にメタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい、エチル・3-メトキシカルボニル-4-オキソ-4H-ピリド[1,2-a]ピリミジン-8-カルボキシラート(融点：148ないし150℃)を得る。

$C_{14}H_{14}N_2O_4$ としての分析：

計算値：C=56.72%，H=4.38%，N=10.14%

実測値：C=56.36%，H=4.38%，N=10.02%

「実施例26」

イソブロピリデン[(5-エトキシカルボニル-2-ピリジル)アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にメタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい、エチル・3-メトキシカルボニル-4-オキソ-4H-ピリド[1,2-a]ピリミジン-7-カルボキシラート(融点：153ないし154℃)を得る。

$C_{14}H_{14}N_2O_4$ としての分析：

計算値：C=56.72%，H=4.38%，N=10.14%

-オキソ-4H-ピリド[1,2-a]ピリミジン-9-カルボキシラート(融点：171ないし173℃)を得る。

$C_{14}H_{14}N_2O_4$ としての分析：

計算値：C=56.72%，H=4.38%，N=10.14%

実測値：C=56.97%，H=4.28%，N=10.09%

「実施例27」

イソブロピリデン[(4-エトキシカルボニル-2-ピリジル)アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にエタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい、ジエチル・4-オキソ-4H-ピリド[1,2-a]ピリミジン-3,8-ジカルボキシラート(融点：132ないし134℃)を得る。

$C_{16}H_{16}N_2O_4$ としての分析：

計算値：C=57.93%，H=4.86%，N=9.66%

実測値：C=57.94%，H=4.89%，N=9.67%

「実施例28」

イソブロピリデン[(4-エトキシカルボニル-2-ピリジル)アミノメチレン]マロナート

実測値：C=56.25%，H=4.27%，N=9.98%

「実施例29」

イソブロピリデン[(4-エトキシ-2-キノリル)アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にエタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい、エチル・6-エトキシ-1-オキソ-1H-ピリド[1,2-a]キノリン-2-カルボキシラート(融点：145ないし146℃)を得る。

$C_{16}H_{16}N_2O_4$ としての分析：

計算値：C=65.38%，H=5.16%，N=8.97%

実測値：C=65.50%，H=5.29%，N=9.06%

「実施例30」

イソブロピリデン[(4-ビペリジノ-2-キノリル)アミノメチレン]マロナートから出発し、反応混合物の分解にエタノールを使用する以外は、実施例1に記載した手順に従がい、エチル・6-ビペリジノ-1-オキソ-1H-ピリド[1,2-a]キノリン-2-カルボキシラート(融点：223ないし224℃(塩基塩、分解

)]を得る。

$C_{20}H_{22}N_2O_3Cl$ としての分析：

計算値： C=61.93%， H=5.72%， N=10.83%

実測値： C=62.11%， H=5.81%， N=10.90%

実験例 31

水酸化ナトリウム 0.9 g を水 30 mL にとかした
溶液にジエチル・4-オキソ-4H-ピリド[1,2-
-a]ピリミジン-3,8-ジカルボキシラート
2.9 g を加えて、30分間攪拌する。この溶液の濃
度を 10 重量% 塩酸溶液で 5 に調整する。得られ
た結晶を沪別し、水洗し、乾燥する。2 g (85
%) の 4-オキソ-4H-ピリド[1,2-a]ピリ
ミジン-3,8-ジカルボン酸 (融点：270 ℃ 以
り高い)を得る。

$C_{10}H_8N_2O_3$ としての分析：

計算値： C=51.29%， H=2.58%， N=11.96%

実測値： C=51.07%， H=2.61%， N=12.04%

以 上